



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105441058 A

(43) 申请公布日 2016. 03. 30

(21) 申请号 201510939306. 8

(22) 申请日 2015. 12. 16

(71) 申请人 中国石油天然气股份有限公司
地址 100007 北京市东城区东直门北大街9号

(72) 发明人 徐敏杰 车明光 王永辉 杨向同
季晓红 高莹 袁学芳 邹国庆
邹国庆 范润强 刘萍 王海燕
杨艳丽 管保山 王欣 胥云

(74) 专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司 11127
代理人 姚亮

(51) Int. Cl.
C09K 8/68(2006. 01)
E21B 43/22(2006. 01)

权利要求书1页 说明书9页

(54) 发明名称

一种耐高温的低浓度瓜胶加重压裂液及其应用

(57) 摘要

本发明提供了一种耐高温的低浓度瓜胶加重压裂液及其应用。该耐高温的低浓度瓜胶加重压裂液的原料组成至少包括：含硝酸钠的盐溶液100体积份、瓜胶和/或瓜胶衍生物0.2~0.65质量份、助溶剂0.01~0.1质量份、高温增效剂1~2质量份、pH值调节剂0.5~2质量份、交联剂0.2~1质量份，其中体积份和质量份之间是以mL:g作为基准。本发明还提供了该耐高温的低浓度瓜胶加重压裂液在深井和/或超深井的高温储层压裂中的应用。本发明提供的压裂液中瓜胶类稠化剂的使用浓度低，且仍具有优异的耐温性能，耐温程度达到150℃甚至160℃以上。

1. 一种耐高温的低浓度瓜胶加重压裂液,其原料组成至少包括:含硝酸钠的盐溶液100体积份、瓜胶和/或瓜胶衍生物0.2~0.65质量份、助溶剂0.01~0.1质量份、高温增效剂1~2质量份、pH值调节剂0.5~2质量份、交联剂0.2~1质量份,其中体积份和质量份之间是以mL:g作为基准。

2. 根据权利要求1所述的耐高温的低浓度瓜胶加重压裂液,其中,所述含硝酸钠的盐溶液中硝酸钠的质量浓度为0.0001%~45%,优选为9%~41%,更优选为10%~40%。

3. 根据权利要求1所述的耐高温的低浓度瓜胶加重压裂液,其中,所述瓜胶和/或瓜胶衍生物包括精制原粉瓜胶、羟丙基瓜胶、羧甲基瓜胶和羧甲基羟丙基瓜胶中的一种或几种的组合;以100体积份所述含硝酸钠的盐溶液为基准,所述瓜胶和/或瓜胶衍生物的使用量为0.3~0.55质量份。

4. 根据权利要求1所述的耐高温的低浓度瓜胶加重压裂液,其中,所述助溶剂包括甲酸、乙酸、盐酸、氨基磺酸、硫酸和柠檬酸中的一种或几种的组合;优选地,所述助溶剂包括甲酸、乙酸、盐酸、氨基磺酸、硫酸和柠檬酸中的一种或几种的水溶液,并且该水溶液的质量浓度为5%~40%。

5. 根据权利要求1所述的耐高温的低浓度瓜胶加重压裂液,其中,所述高温增效剂包括硫代硫酸钠与短链醇类、短链醛类、肟、羧酸盐以及含有氨基和羟基的醇胺化合物中的一种或几种的组的混合物;优选地,所述高温增效剂包括硫代硫酸钠与短链醇类、短链醛类、肟、羧酸盐以及醇胺化合物中的一种或几种的组的混合物,该水溶液中硫代硫酸钠的质量浓度为5%~20%;更优选地,所述短链醇类、短链醛类、肟、羧酸盐以及醇胺化合物包括三乙醇胺、甲醇、甲醛、甲酸盐和苯甲酸盐中的一种或几种的组合。

6. 根据权利要求1所述的耐高温的低浓度瓜胶加重压裂液,其中,所述pH值调节剂包括氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸钠和碳酸钾中的一种或几种的组合;优选地,所述pH值调节剂包括氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸钠和碳酸钾中的一种或几种的水溶液,并且该水溶液的质量浓度为5%~40%。

7. 根据权利要求1所述的耐高温的低浓度瓜胶加重压裂液,其中,所述交联剂包括锆阳离子螯合物和硼阴离子螯合物形成的无机复盐化合物;优选地,所述交联剂包括锆阳离子螯合物和硼阴离子螯合物形成的无机复盐化合物的水溶液,该水溶液的质量浓度为20%~30%。

8. 根据权利要求7所述的耐高温的低浓度瓜胶加重压裂液,其中,形成锆阳离子螯合物和硼阴离子螯合物的配体是能够与硼和/或锆形成五元环或六元环的含有多功能团的有机化合物,包括取代或未取代的 α -羟基酸、取代或未取代的 α -氨基酸、取代或未取代的多醇化合物和醇胺化合物中的一种或几种的组合;优选地,所述配体包括乳酸、酒石酸、柠檬酸、羟基乙酸、氨基乙酸、N-(2-羟乙基)亚氨基一乙酸、N,N-二(2-羟乙基)氨基乙酸、双羟乙基氨基乙酸钠、甘油、乙二醇、山梨醇、葡萄糖酸钠、一乙醇胺、二乙醇胺和三乙醇胺中的一种或几种的组合。

9. 权利要求1-8任一项所述的耐高温的低浓度瓜胶加重压裂液在深井和/或超深井的高温储层压裂中的应用。

10. 根据权利要求9所述的应用,其中,所述高温储层的温度为150°C以上。

一种耐高温的低浓度瓜胶加重压裂液及其应用

技术领域

[0001] 本发明涉及一种耐高温的低浓度瓜胶加重压裂液及其应用,属于石油开采领域中的增产用助剂技术领域。

背景技术

[0002] 在石油和天然气勘探开发过程中,水力压裂技术是油气田试油和开发的重要手段。随着越来越多的深井、高压井、高应力井储层压裂改造,普遍存在着施工压力过高的困难,降低了压裂施工的成功率。

[0003] 有三种方法可以降低高的施工压力:一是使用耐高压的井口和地面设备。目前,国内深层压裂施工已经普遍配置了耐高压的设备。二是使用大口径管柱配置降低压裂液的摩阻,但大口径管柱通常受井身结构的限制,况且调整井身结构需要提高钻井费用。三是使用加重压裂液,即提高压裂液的密度,增加液柱密度、降低井口压力。这有如下的技术和经济优势:(1)在现有高压设备条件下,能够进一步降低井口施工压力,保障施工安全;(2)增加液柱压力,压裂液加重是最容易实现的途径;(3)加重压裂液的高矿化度有利抑制储层中的粘土膨胀。因此,压裂液加重(即提高压裂液的密度)已成为降低压裂施工压力的必要措施。

[0004] 加重压裂液技术在压裂中的使用已有多年,尽管更多的是一些企业内部工作报告作为技术传承,一些使用诀窍已经凝固为某些添加剂,但也有一些相关论文公开发表,也有人申请了专利。按使用的加重剂类型可将加重压裂液分成三类:

[0005] 一类是使用卤盐加重剂,例如氯化钾、氯化钠、溴化钠、溴化钾及相互之间的混合物。CN1869149A公开了一种加重压裂液,使用浓度为0.4~0.7%的羟丙基瓜尔胶或香豆胶作为稠化剂,溴化钠、氯化钠或溴化钾作为加重剂,盐水的浓度为26~50%,使用浓度为0.2~0.5%的有机硼或有机锆作为交联剂。

[0006] CN103911138A揭示了一种密度可调型复合加重压裂液体系,使用羟丙基瓜尔胶或代号为APCF中的一种为稠化剂,加重剂为氯化钠、氯化钾、溴化钾、溴化钠中的一种或两种任意比的混合物,交联剂为有机硼类、有机锆类和有机钛类中的一种或几种。

[0007] CN104232059A公开了一种超高温加重压裂液及其制备方法,稠化剂为羧甲基羟丙基瓜尔胶,加重剂为氯化钠或溴化钠中的任意一种,交联剂为有机锆交联剂。卤盐加重压裂液体系的优点是密度在1.05-1.60g/cm³之间可调,耐温能力可达到150℃,可延迟交联。

[0008] 程兴生、张福祥等人在杂志《石油钻采工艺》(2011年3月,第33卷第2期,91-93页)发表了论文《低成本加重瓜胶压裂液的性能与应用》,介绍了使用硝酸钠作为加重剂的密度为1.32g/cm³的加重压裂液,与溴盐加重压裂液相比,相同密度可以节约加重剂成本3000元/m³。

[0009] 袁学芳、刘通义等人在杂志《油田化学》(2013年9月,第30卷第3期,350-353页)发表了论文《高温深井非交联无残渣加重压裂液性能研究》,介绍了一种新型加重压裂液,所用稠化剂是一种低分子疏水缔合聚丙烯酰胺,该体系可耐温140℃,随着盐水密度的上升,体系具有显著的盐增稠效应,粘度达到22mPas以上时就具有良好的携砂性能,对支撑裂缝

导流能力的伤害率小于10%。

[0010] 第二类是使用有机盐加重剂,所用的有机盐包括甲酸钾、甲酸钠、甲酸铯和柠檬酸钠,或是有机盐和无机盐的混合物。CN102876314A公开了一种有机盐加重压裂液体系,使用的稠化剂为羟丙基瓜尔胶,用量为0.5%,加重剂为甲酸钾、甲酸钠和甲酸铯,交联剂为有机硼酸盐。该有机盐加重压裂液的特点是具有更宽的密度调节范围,在 $1.05\text{--}2.3\text{g}/\text{cm}^3$ 内可调,有更低的结晶温度。无机盐溶液的结晶温度一般在零下 20°C 以上,而甲酸盐溶液结晶温度可低至零下 60°C 。缺点是有机甲酸盐价格昂贵,配制密度 $1.55\text{g}/\text{cm}^3$ 的有机盐加重压裂液,甲酸钾的使用浓度需要高达74%,现场配制工作量大。

[0011] CN104178101A公开了一种加重压裂液,密度在 $1.22\text{--}1.62\text{g}/\text{cm}^3$ 之间,声称最高耐温 200°C 。其中,超级瓜尔胶、羟丙基瓜尔胶、羧甲基羟丙基瓜尔胶或香豆胶都可以作为稠化剂,用量是 $0.2\sim 0.8\%$,使用的加重剂是甲酸钾、甲酸钠、硝酸钠中的一种,或者是甲酸钠与硝酸钠的混合物,或者是溴化钠与硝酸钠、溴化钾的混合物,交联剂是有机硼或有机硼铝;据声称该加重压裂液的特点是:(1)室温条件下密度达到 $1.62\text{g}/\text{cm}^3$;(2)耐温能力达到 200°C ;(3)具有可控制的延迟交联时间,交联时间在 $1\text{min}\text{--}10\text{min}$;(4)具有较低的摩阻;(5)交联性能好;(6)残渣含量低,为 $450\text{mg}/\text{L}$;(7)滤失小,滤失系数为 $1\times 10^{-4}\text{m}/\text{min}^{1/2}$;(8)可以通过调整加重剂的组合和比例,实现一定密度范围内的密度可调,以适应不同储层的需要。缺点是不易破胶,溴盐高温腐蚀严重、有毒害等。

[0012] CN104263346A公开了一种酸性加重压裂液,其使用温度低于 150°C 。其中,所用的稠化剂为合成聚合物,是一种分子量为1200万的丙烯酰胺和2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸的共聚物。所用的加重剂为溴化钠、氯化钠、氯化钾和柠檬酸钠中的至少一种,所用的交联剂为间苯二酚。该体系的特点是:(1)通过非金属离子交联剂在酸性条件下交联稠化剂,避免无机金属或有机金属化合物在碱性条件下交联不可避免的向地层引入高价金属离子而导致地层二次伤害;(2)合成聚合物简单易得,降低稠化剂成本;(3)低伤害、耐高温、抗剪切、易破胶和残渣含量低等特点。缺点是稠化剂浓度较高,现场配制搅拌时间长,聚合物基液粘度高影响泵注排量。

[0013] CN103788937A公开了一种低伤害海水基加重压裂液,使用分子结构中含有羧基或磷酸根基团的稠化剂,声称这两种基团可以和钠离子络合。加重剂为甲酸钠或硝酸钠中的一种或它们的混合物,该体系最高耐温 140°C 。

[0014] 第三类是使用固体颗粒作为加重剂。唐瑞江等人在杂志《石油钻采工艺》(2015年3月,第37卷第2期,82-84页)发表了论文《超细低伤害加重压裂液在元坝地区的应用》,文中所述的加重剂是通过采用混合溶剂法制备的粒度分布在 $20\sim 40\text{nm}$ 范围的固体颗粒。在 100g 基液中添加 70g 纳米粒子加重剂后,密度达到 $1.50\text{g}/\text{cm}^3$,与瓜尔胶体系完全相容,配伍性好,在 120°C 、 170s^{-1} 剪切 120min 后粘度 $77.5\text{mPa}\cdot\text{s}$,对岩芯基质伤害率小于30%。

[0015] 此外,CN103215028A公开了一种全悬浮压裂液及其压裂施工方法,使用加重盐水和全悬浮压裂液稠化剂配制密度 $1.3\sim 2.2\text{g}/\text{cm}^3$ 的压裂液,相当于高密度加重压裂液,所用稠化剂为35~55%的氯化二甲基双十六~十八烷基铵或其衍生物、5~15%的缩聚磷酸盐类、5~10%的屏蔽降滤失剂和20~50%的水组成的混合物,但没有介绍加重盐水的种类。

[0016] 尽管上述业界同行发明了一些加重压裂液专利,发表了一些论文,但仍然不能很好解决大于7000米的超深井和(或者)施工温度 165°C 以上温度的储层压裂过程中遇到的难

题。理由如下：

[0017] (1)在使用瓜胶作为稠化剂的清水基压裂液配方中,不管是未改性的瓜胶、还是经过改性的羟丙基瓜胶、羧甲基瓜胶、羧甲基羟丙基瓜胶,压裂液中瓜胶的使用浓度范围通常是0.2~0.65%,这已经成为业界的共识。超过0.65%,例如0.7%,都会导致所配制的基液粘度过大。温度越高,瓜胶的使用浓度越高,但超过0.7%则会导致基液粘度过大(大于120mPa·s),使压裂液泵送困难,难以提高压裂液的排量。

[0018] (2)瓜胶作为使用多年的压裂液稠化剂,在清水配制的压裂液中具有显著的增稠功能,电解质的加入往往会继续增加盐水的表观粘度,这就是所谓的盐增稠现象。盐的浓度越高,所配制的基液粘度越大。电解质的这种性能限制了瓜胶的使用浓度。在高浓度盐水的情况下,瓜胶的使用浓度难以超过0.65%。高粘度的基液在工业上没有意义。

[0019] (3)有工业意义的可以提高压裂液密度的盐类有氯化钠、氯化钾、硝酸钠、溴化钠、甲酸钠、甲酸钾。这些盐都是一价盐,在水中具有高的溶解度。多价盐因在碱性条件下会自动交联稠化剂而不能使用。在这些一价盐中,溴化钠价格昂贵;甲酸盐使用浓度大,使用成本高;氯化钠和氯化钾提高盐水密度的能力有限。因具有高的性价比,近十年来,硝酸钠常被用作压裂液的加重剂,来提高压裂液的密度。

[0020] (4)伴随着超深井往往是储层温度高。近年来,常遇到地层温度大于165°C。在这种高温情况下,即使在碱性的压裂液中,压裂液对管柱的腐蚀也不能忽视。溴化钠在高温下对管柱的腐蚀能力强,这也是溴化钠不能作为高温加重压裂液的潜在原因。酸性压裂液本身就具有强的腐蚀性,在未提供有效的防腐蚀技术之前,一般不使用酸性加重压裂液。

[0021] (5)在压裂液中,具有工业意义的瓜胶使用浓度范围被限制在0.2~0.65%。在这个浓度范围内,上述文献其实并未告诉如何在高浓度盐水的压裂液中使得压裂液的耐温性能达到165°C以上。经常见到的是一些瓜胶使用浓度大于0.65%的压裂液耐温性能的数据和阐述,甚至可耐180°C,而这些公开的数据因前述原因只有实验室意义而没有工业意义。

[0022] (6)加重压裂液耐高温的关键在于由包括交联剂组成的压裂液配方。在压裂液配方中,交联剂和配套的增效剂是配方的关键组成。上述的文献只是泛泛指称所使用的交联剂为有机硼交联剂或有机锆交联剂,未指明使用何种有机硼交联剂、何种有机锆交联剂,以及如何制得这些有机硼交联剂或有机锆交联剂。

[0023] 因此,高温深井压裂和使用加重压裂液仍然面临一些新的挑战。首先,由于储层埋藏深,储层温度高,对压裂液技术性能提出更高的要求。在正常使用浓度下,现有的瓜胶压裂液的性能只能耐150°C,即使瓜胶浓度提高到0.7%,所得压裂液的耐温性能也难以突破165°C。其次,现有瓜胶压裂液交联速度太快,不能满足深井、超深井压裂的要求。现有的瓜胶压裂液交联速度往往短至0.5~3分钟,而现在的深井、超深井往往希望交联时间控制在5分钟以上,这样可以大大降低压裂液高速泵注时的沿程摩阻。其三,已经有的以溴化钠为主的溴盐加重压裂液和甲酸盐为主的加重压裂液成本太高,限制了溴盐加重压裂液和甲酸盐加重压裂液的推广使用;已经有的氯盐(氯化钠、氯化钾)加重压裂液效率低,所配制的盐水密度不超过1.15,不能满足超深井压裂的需要;已经有的以硝酸钠为主加重压裂液的耐温性能仍然需要进一步提高。

发明内容

[0024] 为解决上述技术问题,本发明的目的在于提供一种耐高温的低浓度瓜胶加重压裂液及其应用。本发明采用硝酸钠来增加压裂液基液的密度,在0.2%~0.65%的瓜胶和/或瓜胶衍生物的使用浓度范围内,通过使用交联剂、高温增效剂和pH值调节剂等添加剂,能够形成一种耐高温的低浓度瓜胶加重压裂液。

[0025] 为达到上述目的,本发明首先提供了一种耐高温的低浓度瓜胶加重压裂液,其原料组成至少包括:含硝酸钠的盐溶液100体积份、瓜胶和/或瓜胶衍生物0.2~0.65质量份、助溶剂0.01~0.1质量份、高温增效剂1~2质量份、pH值调节剂0.5~2质量份、交联剂0.2~1质量份,其中体积份和质量份之间是以mL:g作为基准。

[0026] 需要说明的是,根据长期的实践,本领域中已经形成一种特别的计量习惯。即,用来配制压裂液的水或者盐溶液的计量以体积为单位,压裂液中的添加剂则相对于水或者盐溶液的体积以质量份来计量,而盐溶液中各物质含量仍以质量浓度来计量。

[0027] 在本发明中,硝酸钠的使用浓度限制在硝酸钠的常温饱和度之下。因此,以含硝酸钠的盐溶液的总量计,硝酸钠的使用浓度范围为0.0001%~45%(质量浓度)。优选地,含硝酸钠的盐溶液中硝酸钠的质量浓度为9%~41%,更优选为10%~40%。质量浓度低于9%的含硝酸钠的盐溶液由于提升水的密度能力低而没有应用意义;质量浓度高于41%的含硝酸钠的盐溶液由于其中水的活度较低,难以溶解瓜胶。因此,上述优选的浓度范围使其更具工业意义。通过改变硝酸钠的浓度,可得到常温密度在1.1~1.35g/cm³可调的含硝酸钠的盐溶液。该含硝酸钠的盐溶液可以是采用地层水配制的,因此,该溶液中的盐即是指地层水中的盐类物质,对它们的含量不做限制,根据区域的不同而存在一定区别。

[0028] 在本发明的加重压裂液中,所使用的稠化剂为瓜胶和/或瓜胶衍生物。优选地,所述瓜胶和/或瓜胶衍生物包括精制原粉瓜胶、羟丙基瓜胶、羧甲基瓜胶和羧甲基羟丙基瓜胶等中的一种或几种的组合。这些瓜胶均可以为石油开采行业工业级的瓜胶。本发明中瓜胶和/或瓜胶衍生物的使用浓度限制在0.2%~0.65%(w/v),主要是考虑到深井、超深井压裂施工时,过高粘度的基液(大于120mPa·s)不利于压裂泵车的吸液和增加压裂液泵送摩阻,无益地消耗有限的压裂车泵组的动能。优选地,以100体积份所述含硝酸钠的盐溶液为基准,所述瓜胶和/或瓜胶衍生物的使用量为0.3~0.55质量份(其中体积份和质量份之间是以mL:g作为基准)。

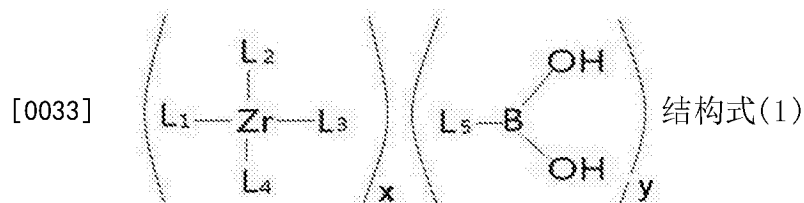
[0029] 本发明的加重压裂液中还包括助溶剂,其功能是使稠化剂在含硝酸钠的盐溶液中更快地溶解。本发明中的助溶剂可以是酸性物质,任何对交联功能没有影响的在水中能够降低pH值的物质都可以使用。优选地,所述助溶剂包括甲酸、乙酸、盐酸、氨基磺酸、硫酸和柠檬酸等中的一种或几种的组合。为了方便使用,所述助溶剂可以水溶液的形式使用。也就是说,所述助溶剂包括甲酸、乙酸、盐酸、氨基磺酸、硫酸和柠檬酸等中的一种或几种的水溶液。该水溶液的质量浓度可以为5%~40%(若采用两种或两种以上的酸,则以它们的总和计算浓度)。或者,所述助溶剂也可以包括甲酸水溶液、乙酸水溶液、盐酸水溶液、氨基磺酸水溶液、硫酸水溶液和柠檬酸水溶液等中的一种或几种的组合,这些水溶液的质量浓度均可以为5%~40%。本发明上述的助溶剂0.01~0.1质量份的使用量可以是以所述水溶液的质量计算的。

[0030] 在本发明的加重压裂液中,优选地,使用的高温增效剂包括含有硫代硫酸钠的混合物。发明人研究发现,单独使用硫代硫酸钠,只能使瓜胶压裂液的耐温性提高至150℃。

更高温下,硫代硫酸钠则失去高温增效功能。发明人还发现一些有机化合物对硫代硫酸钠具有协同增效功能,将它们混合物作为高温增效剂与本发明的交联剂等其他添加剂一起使用则可以轻松地把瓜胶压裂液的耐温性提高至150°C以上。因此,更优选地,所述高温增效剂包括硫代硫酸钠与短链醇类、短链醛类、脞、羧酸盐以及含有氨基和羟基的醇胺化合物等中的一种或几种的组成的混合物。其中,所述短链醇类、短链醛类、脞、羧酸盐以及含有氨基和羟基的醇胺化合物例如可以是三乙醇胺、甲醇、甲醛、甲酸盐、苯甲酸盐等。为了方便使用,所述高温增效剂可以水溶液的形式使用。也就是说,所述高温增效剂包括硫代硫酸钠与短链醇类、短链醛类、脞、羧酸盐以及含有氨基和羟基的醇胺化合物等中的一种或几种的组成的混合物的水溶液。该水溶液中硫代硫酸钠的质量浓度可以为5%~20%。该水溶液中短链醇类、短链醛类、脞、羧酸盐以及含有氨基和羟基的醇胺化合物等中的一种或几种的组成的质量浓度可以为5%~30%。本发明上述的高温增效剂1~2质量份的使用量可以是以所述水溶液的质量计算的。

[0031] 本发明的加重压裂液中还包括pH值调节剂,其功能是保证压裂液的酸碱度在pH10以上。优选地,所述pH值调节剂包括氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸钠和碳酸钾等中的一种或几种的组合。为了方便使用,所述pH值调节剂可以水溶液的形式使用。也就是说,所述pH值调节剂包括氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸钠和碳酸钾等中的一种或几种的水溶液。该水溶液的质量浓度可以为5%~40%(若采用两种或两种以上的碱,则以它们的总和计算浓度)。或者,所述pH值调节剂包括氢氧化钠水溶液、氢氧化钾水溶液、碳酸钠水溶液和碳酸钾水溶液等中的一种或几种的组合,这些水溶液的质量浓度均可以为5%~40%。本发明上述的pH值调节剂0.5~2质量份的使用量可以是以所述水溶液的质量计算的。

[0032] 在本发明的加重压裂液中,优选地,所使用的交联剂包括锆阳离子螯合物和硼阴离子螯合物形成的无机复盐化合物。该无机复盐化合物的结构可以如结构式(1)所示。更优选地,形成锆阳离子螯合物和硼阴离子螯合物的配体(即结构式(1)中的L_{1~5})是能够与硼和/或锆形成五元环或六元环的含有多功能团的有机化合物,包括取代或未取代的α-羟基酸、取代或未取代的α-氨基酸、取代或未取代的多醇化合物和醇胺化合物等中的一种或几种的组合。尤为优选地,所述配体包括乳酸、酒石酸、柠檬酸、羟基乙酸、氨基乙酸、N-(2-羟乙基)亚氨基-乙酸(HOCH₂CH₂NHCH₂COOH)、N,N-二(2-羟乙基)氨基乙酸、双羟乙基氨基乙酸钠、甘油、乙二醇、山梨醇、葡萄糖酸钠、一乙醇胺、二乙醇胺和三乙醇胺等中的一种或几种的组合,它们能够与硼和/或锆形成水溶性的螯合物。与硼或锆形成螯合物的配体可以全部相同,也可以部分相同。锆螯合物阳离子与硼螯合物阴离子之间的比例关系是可以变化的,结构式(1)中的x、y并不一定是整数,可以是分数,但符合电荷平衡的化学计量关系,平衡离子在结构式(1)中未显示。



[0034] 该锆阳离子螯合物和硼阴离子螯合物形成的无机复盐化合物可以通过以下步骤制备得到:(1)选择适当的配体和提供锆的母体化合物,使它们生成锆阳离子螯合物;(2)选

择适当的配体和提供硼的母体化合物,使它们生成硼阴离子硼螯合物;(3)将锆阳离子螯合物和硼阴离子螯合物混合,就可以得到硼锆螯合物,即所述的锆阳离子螯合物和硼阴离子螯合物形成的无机复盐化合物,在本发明中也可称为硼锆交联剂。

[0035] 锆的母体化合物和硼的母体化合物均可以为本领域常用的硼、锆化合物。例如,通常使用氧氯化锆、硫酸锆作为锆的母体化合物;一些有机化合物如四三乙醇胺锆、四正丁基锆、四异丙基锆也可以使用,但原料价格较贵。通常使用硼酸、硼砂作为硼的母体化合物;其它的硼化合物,例如硼酸三甲酯、三乙醇胺硼也可以使用,但原料价格较贵。

[0036] 为了方便使用,本发明的交联剂可以水溶液的形式使用。也就是说,所述交联剂包括锆阳离子螯合物和硼阴离子螯合物形成的无机复盐化合物的水溶液。该水溶液的质量浓度可以为20%~30%(即所述无机复盐化合物的浓度)。本发明上述的交联剂0.2~1质量份的使用量可以是以所述水溶液的质量计算的。

[0037] 在本发明的加重压裂液中,除了含有上述添加剂,还可以包括一些水基压裂液中常用的添加剂,例如稳定剂(包括粘土稳定剂)、破乳剂、助排剂、破胶剂等中的一种或几种。通常情况下,这些添加剂并不是影响压裂液耐温性能的关键,本领域技术人员能够根据使用环境和目的选择性地添加这些添加剂,它们用量可以由本领域技术人员进行常规的调节,这些添加剂所采用的具体物质均可以为本领域常规的。例如,以100体积份含硝酸钠的盐溶液为基准,本发明的压裂液的原料组成还可以包括破胶剂0.001-0.5质量份、破乳剂0.001-1质量份、杀菌剂0.0001-1质量份、消泡剂0.0001-2质量份、稳定剂0.001-2质量份、破胶促进剂0.0001-0.5质量份、助排剂0.0001-2质量份等中的一种或几种的组合,其中体积份和质量份之间是以mL:g作为基准。

[0038] 本发明提供的耐高温的低浓度瓜胶加重压裂液可以由本领域常规的水基压裂液的制备方法制备得到,例如将各原料混合均匀。具体而言,可以将助溶剂、稠化剂瓜胶和/或瓜胶衍生物与含硝酸钠的盐溶液混合,然后加入除了交联剂(以及可选择地破胶剂、破胶促进剂等)以外的其他添加剂(包括高温增效剂、pH值调节剂、以及可选择地稳定剂、助排剂、杀菌剂、消泡剂、破乳剂等),得到加重压裂液基液;在压裂过程中再加入交联剂(以及可选择地破胶剂、破胶促进剂等)。

[0039] 另一方面,本发明还提供上述耐高温的低浓度瓜胶加重压裂液在深井和/或超深井的高温储层压裂中的应用。

[0040] 在上述应用中,优选地,所述高温储层的温度为150℃以上,更优选为165℃以上。

[0041] 综上所述,本发明采用硝酸钠来增加压裂液基液的密度,在0.2%~0.65%的瓜胶和/或瓜胶衍生物的使用浓度范围内,通过使用交联剂、高温增效剂和pH值调节剂等添加剂,能够形成一种耐高温的低浓度瓜胶加重压裂液。该加重压裂液适用于深井和/或超深井的高温储层;该压裂液中瓜胶类稠化剂的使用浓度低,大大降低了压裂液的泵送摩阻,有利于深井、超深井的压裂施工;并且该压裂液在较低瓜胶类稠化剂的使用浓度下,仍具有优异的耐温性能,耐温程度达到150℃甚至160℃以上。

具体实施方式

[0042] 为了对本发明的技术特征、目的和有益效果有更加清楚的理解,现对本发明的技术方案进行以下详细说明,但不能理解为对本发明的可实施范围的限定。

[0043] 实施例1含40%硝酸钠的盐溶液的配制

[0044] 称取600克工业硝酸钠,量取900mL塔里木克拉2地层水,均加入到2000mL烧杯中,搅拌均匀,直至硝酸钠全部溶解,形成含质量浓度40%的硝酸钠的盐溶液,其密度在室温下为 $1.32\sim 1.34\text{g}/\text{cm}^3$ 。

[0045] 实施例2高温增效剂的配制

[0046] 将650克水、150克硫代硫酸钠和200克质量浓度为37%的甲醛水溶液,搅拌均匀后,得到一均匀透明的水溶液,即为所述高温增效剂,其可以显著提高硝酸钠加重压裂液的耐温性能。

[0047] 实施例3pH值调节剂的配制

[0048] 将氢氧化钠配制成质量浓度为10%的水溶液,即为所述的pH值调节剂,其可以用来改变硝酸钠加重压裂液的酸碱度,以得到最佳的耐高温冻胶。

[0049] 实施例4阳离子锆螯合物A的配制

[0050] 在500mL三颈烧瓶中,加入300克质量浓度为20%的甘油水溶液,搅拌下依次加入20克双羟乙基氨基乙酸钠和30克氧氯化锆,混合均匀后升温至 80°C 。保温4小时后,冷却至室温,用质量浓度为10%的氢氧化钠水溶液调pH值为 $7\sim 8$,得到淡黄色透明的含阳离子锆螯合物A的水溶液。

[0051] 实施例5阳离子锆螯合物B的配制

[0052] 在1000mL三颈圆底烧瓶中,加入500克水、100克乙二醇、50克三乙醇胺和25克88%乳酸,搅拌均匀后,逐渐加入20克氧氯化锆。室温下继续搅拌1小时后,用质量浓度为28%的氨水调pH值为 $7\sim 9$,得到黄色透明的含阳离子锆螯合物B的水溶液。

[0053] 实施例6阴离子硼螯合物的配制

[0054] 在1000mL三颈圆底烧瓶中,加入400克水、190克葡萄糖酸钠、100克硼酸,搅拌均匀后,用浓氨水调pH值为 $7\sim 9$,得到外观近无色的透明的含阴离子硼螯合物的水溶液。

[0055] 实施例7交联剂的配制

[0056] 称取100克实施例4中的含阳离子锆螯合物A的水溶液和50克实施例6中的含阴离子硼螯合物的水溶液,混合均匀后,得到锆阳离子螯合物A和硼阴离子螯合物形成的无机复盐化合物水溶液,即为所述交联剂。

[0057] 实施例8交联剂的配制

[0058] 称取100克实施例5中的含阳离子锆螯合物B的水溶液和50克实施例6中的含阴离子硼螯合物的水溶液,混合均匀后,得到锆阳离子螯合物B和硼阴离子螯合物形成的无机复盐化合物水溶液,即为所述交联剂。

[0059] 实施例9硝酸钠加重压裂液的配制及其性能

[0060] 该压裂液的原料组成包括:实施例1中的含质量浓度40%的硝酸钠的盐溶液100体积份,助溶剂(即,质量浓度为40%的柠檬酸水溶液)0.05质量份,羟丙基瓜胶(HPG)0.3质量份,实施例2中的高温增效剂(即,含质量浓度15%的硫代硫酸钠的水溶液)1质量份,实施例3中的pH值调节剂(即,质量浓度为10%的氢氧化钠水溶液)1质量份,实施例7中的交联剂0.55质量份,其中体积份和质量份之间是以mL:g作为基准。

[0061] 该压裂液的制备方法可以为:将实施例1中的含质量浓度40%的硝酸钠的盐溶液,加入到安装有高速搅拌器的搅拌杯中,然后加入助溶剂(即,质量浓度为40%的柠檬酸水溶

液);搅拌下,加入羟丙基瓜胶,保持搅拌30分钟后,依次加入实施例2中的高温增效剂(即,含质量浓度15%的硫代硫酸钠的水溶液)、实施例3中的pH值调节剂(即,质量浓度为10%的氢氧化钠水溶液),搅拌均匀,得到硝酸钠加重压裂液基液;然后加入实施例7中的交联剂,得到所述的硝酸钠加重压裂液。

[0062] 对本实施例的压裂液的耐温性能进行测试,进行测试的压裂液是不加入破胶剂和支撑剂的压裂液。测试结果为:该压裂液在135°C,2小时,170S⁻¹下,粘度为200mPa·s。而达到这个参数指标的现有技术需要瓜胶浓度至少0.4%(w/v)的HPG,也就是说本发明可以通过降低瓜胶的使用浓度,大大降低压裂液的泵送摩阻,有利于深井、超深井的压裂施工。

[0063] 实施例10硝酸钠加重压裂液的配制及其性能

[0064] 该压裂液的原料组成包括:实施例1中的含质量浓度40%的硝酸钠的盐溶液100体积份,助溶剂(即,质量浓度为40%的柠檬酸水溶液)0.05质量份,羟丙基瓜胶(HPG)0.5质量份,实施例2中的高温增效剂(即,含质量浓度15%的硫代硫酸钠的水溶液)1质量份,实施例3中的pH值调节剂(即,质量浓度为10%的氢氧化钠水溶液)1.5质量份,实施例7中的交联剂0.5质量份,其中体积份和质量份之间是以mL:g作为基准。

[0065] 该压裂液的制备方法与实施例9相同。

[0066] 对本实施例的压裂液的耐温性能进行测试,进行测试的压裂液是不加入破胶剂和支撑剂的压裂液。测试结果为:该压裂液在165°C,2小时,170S⁻¹下,粘度为150mPa·s。而达到这个参数指标的现有技术即使瓜胶浓度为0.7%(w/v)的HPG,其压裂液的耐温性也不超过150°C,也就是说使用本发明的交联技术,可以很容易地使加重压裂液的耐温性能超过150°C。

[0067] 实施例11硝酸钠加重压裂液的配制及其性能

[0068] 该压裂液的原料组成包括:实施例1中的含质量浓度40%的硝酸钠的盐溶液100体积份,助溶剂(即,质量浓度为40%的柠檬酸水溶液)0.05质量份,羟丙基瓜胶(HPG)0.55质量份,实施例2中的高温增效剂(即,含质量浓度15%的硫代硫酸钠的水溶液)1.5质量份,实施例3中的pH值调节剂(即,质量浓度为10%的氢氧化钠水溶液)1.8质量份,实施例7中的交联剂0.5质量份,其中体积份和质量份之间是以mL:g作为基准。

[0069] 该压裂液的制备方法与实施例9相同。

[0070] 对本实施例的压裂液的耐温性能进行测试,进行测试的压裂液是不加入破胶剂和支撑剂的压裂液。测试结果为:该压裂液在175°C,2小时,170S⁻¹下,粘度为150mPa·s,说明该加重压裂液配方具有优异的耐高温性能,可用于深井、超深井的高温储层压裂。

[0071] 实施例12硝酸钠加重压裂液的应用

[0072] 该压裂液的原料组成包括:实施例1中的含质量浓度40%的硝酸钠的盐溶液100体积份,助溶剂(即,质量浓度为40%的柠檬酸水溶液)0.05质量份,羟丙基瓜胶(HPG)0.5质量份,实施例2中的高温增效剂(即,含质量浓度15%的硫代硫酸钠的水溶液)1.5质量份,实施例3中的pH值调节剂(即,质量浓度为10%的氢氧化钠水溶液)1.5质量份,实施例7中的交联剂0.5质量份,助排剂(廊坊石油分院万科公司的FACM-41助排剂)0.5质量份,破乳剂(廊坊石油分院万科公司的FACM-42破乳剂)0.5质量份,破胶剂(廊坊石油分院万科公司的FACM-40胶囊破胶剂)0.01质量份,其中体积份和质量份之间是以mL:g作为基准。

[0073] 该压裂液的制备方法可以为:将实施例1中的含质量浓度40%的硝酸钠的盐溶液,

加入到安装有高速搅拌器的搅拌杯中,然后加入助溶剂(即,质量浓度为40%的柠檬酸水溶液);搅拌下,加入羟丙基瓜胶,保持搅拌30分钟后,依次加入实施例2中的高温增效剂(即,含质量浓度15%的硫代硫酸钠的水溶液)、实施例3中的pH值调节剂(即,质量浓度为10%的氢氧化钠水溶液)以及助排剂、破乳剂,搅拌均匀,得到硝酸钠加重压裂液基液;

[0074] 在压裂过程中,在泵注所述硝酸钠加重压裂液基液时,通过混砂车口,分别加入实施例7中的交联剂、以及破胶剂和需要的支撑剂,形成含砂冻胶流体。该含砂冻胶流体适用于深井和/或超深井的高温储层;其中瓜胶类稠化剂的使用浓度低,大大降低了压裂液的泵送摩阻,有利于深井、超深井的压裂施工;并且在较低瓜胶类稠化剂的使用浓度下,仍具有优异的耐温性能。